

Doc. 1-1 on ss 2 from WPIL using MAX

©Derwent Information

## Emulsifiers

Patent Number : FR1296980

• **Abstract :**

FR1296980 A Emulsifiers for cream bases are produced by preparing a mixed condensation product of a fatty alcohol diester of citric acid and a fatty acid diester of pentaerythritol, obtained by esterifying a fatty alcohol with aq. citric acid in a 1:1 molecular ratio.

• **Publication data :**

Patent Family : FR1296980 A 0 DW1968-00 \*  
CH-397633 A 0 DW1968-01

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (DEHY ) DEHYDAG DEUTSCHE  
HYDRIERWERKE GMBH

**DE1165574** A 0 DW1968-01

GB-962919 A 0 DW1968-01

Covered countries : 4

Publications count : 4

• **Accession codes :**

Accession N° : 1966-01585F [00]

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: B10-C04 B10-E04  
B12-M02 B12-M09  
Derwent Classes : B00

• **Update codes :**

Basic update code : 1968-00  
Equiv. update code : 1968-01

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

# AUSLEGESCHRIFT

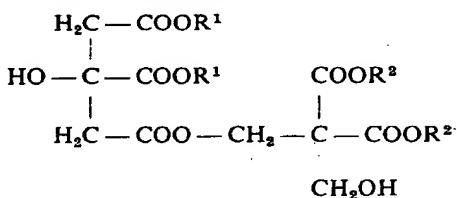
## 1 165 574

Nummer: 1 165 574  
 Aktenzeichen: D 33979 IV b / 120  
Anmeldetag: 8. August 1960  
Auslegetag: 19. März 1964

## 1

Gegenstand der Erfindung ist die Herstellung von 10 als Emulgatoren für Salbengrundlagen zu verwendenden Mischesteren, die Kondensationsprodukte aus einem Pentaerythrit-di-fettsäureester und einem Zitronensäure-di-fettalkoholester im Molverhältnis 1:1 darstellen, wobei die Veresterung der Zitronensäure mit dem Fettalkohol zu dem als Zwischenprodukt dienenden Zitronensäure-di-fettalkoholester unter Verwendung wäßriger Zitronensäure erfolgt. Die Mischester zeichnen sich durch Geruchlosigkeit und hohes Wasserbindungsvermögen aus.

Es wurde gefunden, daß man zu besonders wertvollen Produkten gelangt, wenn die Kondensationsprodukte höhermolekulare lipophile Reste gleichzeitig sowohl am Zitronensäure- als auch am Pentaerythritrest enthalten. Für die Kondensationsprodukte läßt sich die folgende Konstitutionsformel angeben, wobei die Bindung des Pentaerythritesters an die Zitronensäure auch an die mittelständige Carboxylgruppe erfolgen kann. Im allgemeinen liegen Gemische von Verbindungen der verschiedenen möglichen Varianten der folgenden allgemeinen Konstitutionsformel vor.



Dabei bedeuten  $R^1$  und  $R^2$  gesättigte oder ungesättigte Fettalkoholreste der Kettenlängen  $C_{12}$  bis  $C_{20}$  oder Reste von Dimerisierungsprodukten dieser Fettalkohole.

Der besondere technische Wert der erfindungsgemäß hergestellten Produkte beruht nicht allein auf ihrem strukturellen Aufbau und den sich daraus ergebenden Vorteilen, sondern auch auf der besonderen Art des Herstellungsverfahrens der Mischkondensate und der Zwischenprodukte.

Es ist bekannt, daß die Herstellung von Zitronensäureestern nach den üblichen Veresterungsmethoden Schwierigkeiten bereitet, da die Zitronensäure bei längerem Erhitzen unter Wasserabspaltung teilweise in die ungesättigte Aconitsäure übergeht, die im weiteren Verlauf der Reaktion zustörenden Harzbildungen führt.

Es wurde nun gefunden, daß sich diese Schwierigkeiten vermeiden lassen, wenn man zur Veresterung wäßrige Zitronensäure einsetzt. Diese Feststellung ist außerordentlich überraschend und läuft den üblichen

### Verfahren zur Herstellung von als Emulgiermittel für Salbengrundlagen dienenden Mischesteren

## 5 Anmelder:

Dehydag Deutsche Hydrierwerke G. m. b. H.,  
 Düsseldorf, Henkelstr. 67

## Als Erfinder benannt:

Karl Hennig,  
 Dr. Gustav Lietz, Düsseldorf-Holthausen,  
 Dr. Günter Meinhard, Düsseldorf

## 2

Veresterungsmethoden völlig zuwider, da die Gegenwart von Wasser normalerweise eine Verzögerung des Reaktionsablaufes bewirkt und damit gerade eine 15 Begünstigung von Nebenreaktionen hervorruft. Die Veresterung wird in der Weise durchgeführt, daß zu dem vorgelegten, auf etwa 140 bis 170°C, vorzugsweise 160°C erhitzten Fettalkohol die wäßrige Zitronensäure unter Röhren portionsweise zugegeben wird. Die 20 Zitronensäure löst sich sofort auf und verestert mit dem Alkohol. Das Reaktionswasser sowie das mit der Zitronensäure eingebrachte Wasser wird bei vermindertem Druck abdestilliert. Durch die schnelle Veresterung wird jegliche Nebenreaktion und damit 25 Verharzung vermieden, und man erhält ein einwandfreies, hellfarbiges Veresterungsprodukt.

Die Herstellung des zweiten Veresterungsproduktes, des Pentaerythrit-fettsäureesters, geschieht nach einem der üblichen Verfahren, wobei der Umesterung eines 30 Fettsäuremethylesters mit dem Polyalkohol der Vorrang zu geben ist, da auf diesem Wege besonders helle Produkte mit einer Säurezahl unter 1 erhalten werden.

Die Kondensation des Zitronensäureesters mit dem Pentaerythritester erfolgt unter Röhren bei etwa 40 25 mm Unterdruck und 180 bis 190°C im Stickstoffstrom. Wenn die Säurezahl einer aus der Apparatur entnommenen Probe unter 1 liegt, ist die Veresterung beendet.

Die erfindungsgemäß erhältlichen Kondensationsprodukte zeigen sehr wertvolle Eigenschaften. Sie sind insbesondere als Emulgatoren für pharmazeutische und kosmetische Salben und Linimente interessant. Die Temperaturstabilität der mit ihrer Hilfe hergestellten Emulsionen ist ebenfalls besonders hoch, und 45 zwar werden nicht nur größere Wassermengen wesentlich schneller aufgenommen, sondern die größere Gesamtwassermenge kann auch in größeren Anteilen

eingearbeitet werden, ~~aber~~ sind die bei Verwendung üblicher Vaselinequalitäten erhaltenen Salben rein weiß und nicht mehr gelb gefärbt wie bisher, weiterhin praktisch geruchfrei und leicht und dauerhaft parfümierbar. Als weiterer ins Gewicht fallender Vorteil ergibt sich ihre leichte Konservierbarkeit und verbesserte Haltbarkeit bei längerer Lagerung. Die mit den erfundungsgemäßen Kondensationsprodukten hergestellten Salben zeigen ferner eine glattere, weichere Struktur, eine geschmeidigere Konsistenz, d. h., sie kleben nicht, vermitteln einen subjektiv angenehmeren Hauteindruck und werden leichter von der Haut aufgenommen als auf gleicher Basis, jedoch mit üblichen Emulgatoren hergestellte Salben. Die unter Verwendung der erfundungsgemäßen Produkte hergestellten Salben sind dermatologisch völlig einwandfrei.

### Beispiel 1

a) 115 Gewichtsteile Octadecylalkohol mit einer 20 Hydroxylzahl 206 und 54 Gewichtsteile wäßrige Zitronensäure (44 kg Zitronensäure in 10 kg Wasser gelöst) werden derart miteinander umgesetzt, daß zu dem auf 160°C erhitzen Alkohol innerhalb 30 Minuten portionsweise jeweils so viel wäßrige Zitronensäure 25 zugegeben wird, wie mit dem vorgelegten Alkohol gleichzeitig reagieren kann. Das Reaktionswasser sowie das eingebrachte Wasser wird bei verminderter Druck (25 bis 50 mm Hg) abdestilliert. Der Verlauf der Veresterung läßt sich am übergehenden Reaktionswasser verfolgen. Der erhaltene Zitronensäure-di-octadecylester ist von heller Farbe, hat eine Veresterungszahl von 241 und eine Säurezahl von 80 bis 85, wie sie für die weitere Herstellung des Mischesesters erforderlich ist. Die Ausbeute an Ester beträgt etwa 35 140 Gewichtsteile.

b) 76 Gewichtsteile Pentaerythrit, 260 Gewichtsteile Kokosfettsäuremethylester mit einer Verseifungszahl von 240 und 1 Gewichtsteil Natriummethylat als Veresterungskatalysator werden im Rührkessel auf etwa 40 70°C erhitzt und der bei dieser Temperatur frei werdende Methylalkohol abdestilliert. Die letzten Reste Methylalkohol werden unter Vakuum entfernt, bis die Säurezahl unter 2 gesunken ist. Der gebildete Pentaerythrit-di-kokosfettsäureester wird mit 1% 45 Bleicherde durchgerührt und so von der anhaftenden Seife befreit. Die Ausbeute an Ester beträgt etwa 93 bis 94% der Theorie.

c) 140 Gewichtsteile Zitronensäure-di-octadecylester aus a) und 115 Gewichtsteile Pentaerythrit-di-Kokosfettsäureester aus b) werden unter Röhren bei 180 bis 50 190°C und 25 mm Unterdruck im Stickstoffstrom so lange verestert, bis die Säurezahl einer Probe unter 1 liegt, was nach 3 bis 4 Stunden der Fall ist. Nach beendeter Veresterung wird der Mischester auf 60 bis 65°C abgekühlt und mit 0,1% (bezogen auf die Gesamtmenge) 40%igem Wasserstoffsuperoxyd gebleicht. Es wird ein Mischester von wachsgelber Farbe und wachsartiger Konsistenz mit einer Säurezahl unter 1, einer Verseifungszahl von 224 und einer 60

Hydroxylzahl von 75 erhalten. Die Ausbeute beträgt 236 Gewichtsteile.

In entsprechender Weise können Kondensationsprodukte aus folgenden Esterpaaren hergestellt werden: Zitronensäure-di-laurylester und Pentaerythrit-di-stearinsäureester, Zitronensäure-di-laurylester und Pentaerythrit-di-kokosfettsäureester, Diester aus Zitronensäure mit dem durch sogenannter Guerbetreaktion aus Laurylalkohol erhaltenen dimeren Fettalkohol und 10 Pentaerythrit-di-stearinsäureester, Zitronensäure-di-octadecandiolester und Pentaerythrit-di-kokosfettsäureester, Zitronensäure-di-octadecylester und Pentaerythrit-di-stearinsäureester, Zitronensäure-di-dodecylester und Pentaerythrit-di-kokosfettsäureester.

Unter den aufgeführten Kondensationsprodukten eigneten sich diejenigen aus Zitronensäure-di-octadecylester und Pentaerythrit-di-kokosfettsäureester am besten als Emulgatoren für Salbengrundlagen.

### Beispiel 2

Eine Salbengrundmasse aus

35 Gewichtsprozent Vaseline DAB 6,  
30 Gewichtsprozent Ölsäurediester,  
6 Gewichtsprozent Cetylalkohol,  
5 Gewichtsprozent Ozokerit, weiß, 70 bis 72°C,  
5 Gewichtsprozent Hartparaffin, 50 bis 52°C,  
5 Gewichtsprozent Paraffin, dickflüssig,  
2 Gewichtsprozent Aluminiumstearat

30 wird unter Zugabe von 12 Gewichtsprozent des gemäß Beispiel 1, c) hergestellten Mischesters auf dem Wasserbad zusammengeschmolzen, homogen gerührt und erkalten gelassen. Man erhält eine Salbengrundlage, die eine hohe Wasseraufnahmefähigkeit besitzt.

In diese Salbengrundlage können Parfüms sowie pharmazeutische und kosmetische Wirkstoffe eingebracht werden, wobei gebrauchsfertige Salben oder Cremes erhalten werden. Weiterhin kann in die Salbengrundlage bis zur dreifachen Gewichtsmenge Wasser eingearbeitet werden, wobei salbenartige Emulsionen vom Typ »Wasser in Öl« entstehen. Die Konsistenz richtet sich nach der verwendeten Wassermenge und läßt sich den verschiedenen Verwendungszwecken anpassen.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von als Emulgiermittel für Salbengrundlagen dienenden Mischestern, daß durch gekennzeichnet, daß man einen Fettalkohol mit wäßriger Zitronensäure zum entsprechenden Zitronensäure-di-fettalkoholester und diesen mit einem in bekannter Weise hergestellten Pentaerythrit-di-fettsäureester im Molverhältnis 1:1 umsetzt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Zitronensäure-di-octadecylester mit Pentaerythrit-di-kokosfettsäureester umsetzt.

In Betracht gezogene Druckschriften:  
Deutsche Patentschrift Nr. 860 204.